

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/65

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Patentamt

DT 27 08 268 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 08 268

21

Aktenzeichen:

P 27 08 268.4-44

22

Anmeldetag:

25. 2. 77

43

Offenlegungstag:

8. 9. 77

51

Unionspriorität:

52 53 51

26. 2. 76 USA 661595

54

Bezeichnung:

Von mit äthylenisch ungesättigten Monomeren gepfropften Polyalkylenätherglykolen abgeleitete Polyurethan-Elastomere

71

Anmelder:

Uniroyal, Inc., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.; Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

O'Shea, Francis Xavier, New Haven; Mao, Chung Ling, Fairfield; Conn. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 27 08 268 A 1

Patentansprüche

2708268

1. Wärmebeständiges Polyurethan-Elastomeres, g e k e n n -
z e i c h n e t durch ein Reaktionsprodukt von:

- (a) einem durch die in situ Polymerisation von äthylenisch ungesättigtem Monomermaterial in einem Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol vom Molekulargewicht von etwa 1750 bis 4000 erzeugtes "bepfropftes" Polyol mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 bis 50 Gew.%, wobei die Menge des polymerisierten Monomeren im bepfpften Polyol bei 5 bis 50 Gew.% liegt;
- (b) Methylen-bis-(4-phenylisocyanat); und
- (c) 1,4-Butandiol;

wobei das NCO/OH-Äquivalentverhältnis bei 0,95 bis 1,2 und das Molverhältnis von (c) zu (a) bei 4/1 bis 12/1 liegt;

sowie durch eine Härte von etwa 40 bis 55 Shore D, eine Dehnung von mehr als 300 %, eine Zugfestigkeit von zumindest 176 kg/cm^2 und eine Form C Reißfestigkeit von zumindest $89,3 \text{ kg/cm}$ (500 pli);

sowie durch eine verbesserte Wärmebeständigkeit, die sich in seiner Fähigkeit zeigt, nach einem Aufenthalt von 20 Minuten bei 213°C zumindest doppelt soviel von der ursprüng-

709836/0768

ORIGINAL INSPECTED

8.

lichen Zugfestigkeit beizubehalten wie ein sonst ähnliches Elastomeres, bei dem jedoch (a) 10 % oder weniger Oxyäthylengruppen enthält.

2. Polyurethan-Elastomeres nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das äthylenisch ungesättigte Monomaterial für (a) aus der durch Styrol, Acrylnitril, Äthylacrylat und Methylmethacrylat bestehenden Gruppe und in einer Menge von 20 Gew.% gewählt worden ist.

3. Polyurethan-Elastomeres nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das äthylenisch ungesättigte Material eine Mischung von je 10 Gew.% Styrol und Acrylnitril ist.

4. Polyurethan-Elastomeres nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht von (a) bei etwa 2000 liegt und der Oxyäthylengruppengehalt bei 30 bis 45 Gew.%.

5. Aus Polyurethan-Elastomeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 hergestellte Formkörper, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei einer Dicke von 0,203 cm bei einem Stoß von 8,04 kmh bei -28,9°C intakt bleiben und einen Wärmedurchhang von weniger als 5,08 cm beim O'S Wärmetest zeigen.

TIEDTKE - BÜHLING - KINNE - GRUPE

2708268

- 3 -

Patentanwälte:

Dipl.-Ing. Tiedtke
Dipl.-Chem. Bühling
Dipl.-Ing. Kinne
Dipl.-Ing. Grupe

Bavariaring 4, Postfach 20 24 03
8000 München 2

Tel.: (0 89) 53 96 53 - 56

Telex: 5 24 845 tipat
cable. Germaniapatent München

25. Februar 1977

B 7943/case F 5327

UNIROYAL, Inc.

New York, U.S.A.

Von mit äthylenisch ungesättigten Monomeren gepfropften Polyalkylenätherglykolen abgeleitete Polyurethan-Elastomere

Gegenstand der Erfindung sind Polyurethan-Elastomere mit verbesserter Wärmebeständigkeit, die insbesondere für flexible Außenkörperteile für Kraftfahrzeuge geeignet sind.

Flexible Außenkörperteile für Kraftfahrzeuge einschließlich von Teilen, die zum energieabsorbierenden Stoßfängersystem gehören, wie Visierschilde, Kotflügelverlängerungen und über die gesamte Stirnseite reichende Front- und Heckenden erfordern ein Material mit einer besonderen Kombination von Eigenschaften: Das Material muß in der Lage sein, bei Stoß oder Aufprall nachzugeben und dann die ursprüngliche Gestalt wieder einzunehmen. Es muß also der Art nach elastomer sein. Es muß ferner Festigkeitseigenschaften besitzen,

709836/0768

V

Dresdner Bank (München) Kto. 3531854

Postcheck (München) Kto. 670-43-804

für die eine hohe Zugfestigkeit und hohe Reißfestigkeit typisch sind.

Ferner sollen zwei weitere Forderungen erfüllt sein: Es muß in der Lage sein, einem dynamischen Stoß bei $-28,9^{\circ}\text{C}$ zu widerstehen und bei $121,1^{\circ}\text{C}$ verformungsfest sein. Die letztere Forderung ergibt sich aus den typischen Bedingungen, unter denen lackierte Teile getrocknet werden.

Eine Klasse von Materialien, die für solche Zwecke angewandt wurden, sind Polyurethan-Elastomere. Polyurethan-Elastomere sind "Block"-Typ Polymere, die sich durch Umsetzung eines polymeren Diols mit einem Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000 mit einem Diisocyanat und einer üblicherweise als "Kettenverlängerer" bezeichneten niedermolekularen bifunktionellen Verbindung ergeben. Der Kettenverlängerer hat ein Molekulargewicht unter 500 und im allgemeinen unter 300.

Dem polymeren Diol wird der "weiche" Abschnitt des Elastomeren zugeschrieben, der dem Polymeren Elastizität und Nachgiebigkeit verleiht. Typischerweise hat diese Komponente ein Molekulargewicht von etwa 1000 bis 2000, und sie kann durch ein Poly(alkylenäther)glykol wie Poly(tetramethylenäther)glykol oder Poly(oxypropylen)glykol, ein Polyesterdiol, ein Polycaprolactondiold oder Polybutadiendiold gebildet werden.

Eine weitere Klasse von polymeren Diolen, die kürzlich als brauchbar für Polyurethan-Elastomere genannt wurden, sind "bepfropfte" Polyole, die durch die in situ Polymerisation von äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Polyol erhalten werden. Diese Produkte werden in der US-PS 3 383 351 beschrieben. Unter den angegebenen geeigneten Polyolen befinden sich Poly(oxypropylen)glykole und gemischte Poly(oxyäthylen)-poly(oxypropylen)glykole (Spalte 8, Zeilen 28-30).

Die Kombination von Diisocyanat und Kettenverlängerer macht das "harte" Segment des Elastomeren aus, das für Steifigkeit und Festigkeit sorgt. Zu typischen Diisocyanaten gehören 2,4-Toluylendiisocyanat und Methylen-bis-(4-phenylisocyanat). Die Kettenverlängerer sind typischerweise Diamine oder Diole. Typische Diole, die angewandt werden können, sind beispielsweise in den US-PSen 3 233 025 (Spalte 4, Zeilen 20-26), 3 620 905 (Spalte 2, Zeilen 53-59) und 3 718 622 (Spalte 2, Zeilen 10-18) aufgeführt.

Obgleich Polyurethan-Elastomere, als Klasse, ausgezeichnete Reißfestigkeiten und Zugfestigkeiten haben und so abgefaßt werden können, daß die geforderten Modul- und Dehnungswerte erhalten werden, können nicht alle Polyurethan-Elastomeren den beiden Forderungen der Tieftemperaturschlagfestigkeit und Warmverformungsfestigkeit genügen. Tatsächlich wurden bislang Polyurethan-Elastomere auf der Basis von Poly(oxy-

propylen)glykol als dem polymeren Diol und 1,4-Butandiol als Kettenverlängerer wegen der bestehenden Mängel solcher Elastomerer bezüglich dieser beiden Aspekte nicht für flexible Autokörperteile benutzt. Nach herrschender Meinung (N.E. Rustad und R.G. Krawiec, Rubber Age, Nov. 1973, Seiten 45-49) haben Elastomere auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykolen schlechtere Tieftemperatureigenschaften als solche auf der Basis von Poly(tetramethylenäther)glykol, einem anderen in Polyurethan-Elastomeren angewandten Polyol, das allerdings teurer ist. Eine bekannte Maßnahme zur Verbesserung der Tieftemperatureigenschaften besteht in einer Erhöhung des Polyolmolekulargewichts bei Konstanthaltung der Molverhältnisse der Bestandteile. Leider werden dadurch zwar die Tieftemperatureigenschaften tatsächlich verbessert, aber die Härte und Steifigkeit normalerweise merklich verringert (siehe Tabelle II von Seite 47 des Aufsatzes von Rustad u.a.).

In der US-PS 3 915 937 wird ein für flexible Kfz-Auslenkerteile geeignetes Elastomeres auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykol beschrieben. Ein solches Material kann aus einem Polyol mit einem Molekulargewicht von etwa 1750 bis 2500, Methylen-bis-(4-phenylisocyanat) und 1,4-Butandiol hergestellt werden, wobei das Molverhältnis von Butandiol zu Polyol bei etwa 3,0:1 bis 9,0:1 liegt. Ein wesentlicher Aspekt dieser Entwicklung besteht in der Tatsache, daß die Möglichkeit der Herstellung harter Elastomerer mit den erforderlichen Hoch- und Tieftemperatureigen-

schaften ausgehend von Poly(oxypropylen)glykol keinesfalls zu erwarten war.

Obgleich die zur Erzielung der richtigen Kombination von Eigenschaften notwendige spezielle Rezeptur für ein Elastomeres auf der Basis von Poly(oxypropylen)glykol bislang nicht angegeben wurde, existiert eine Arbeit, in der ein auf flexible Autokörperteile angewandtes ähnliches Konzept der Verwendung von Elastomeren auf der Basis von Polycaprolactondiol als Polyol beschrieben wird. Diese Arbeit von F.E. Critchfield, J.V. Koleske und C.G. Seefried, Jr. wurde beim Automobile Engineering Meeting der Society of Automobile Engineers in Detroit, Michigan am 14.-18.Mai 1973 veröffentlicht. Unter Zusammenfassung ihrer Daten über Elastomere auf der Basis von Polycaprolactondiol stellten dabei die Autoren fest, daß "für Kfz-Elastomeranwendungen thermoplastische Polyurethane auf der Basis von Diolen mit einem mittleren Molekulargewicht (\bar{M}_n) von etwa 2000 stärker erwünscht sind, da sie eine geringere Modul/Temperatur-Abhängigkeit im Anwendungsbereich zeigen." Die Autoren kamen auch zu der Schlußfolgerung, daß "das Molekulargewicht des nachgiebigen bzw. weichen Abschnitts des Urethan-Polymeren bei ähnlichen Konzentrationen an harten Abschnitten offensichtlich einen größeren Einfluß auf die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften hat, als die molekulare Länge der Sequenzen der harten Anteile." Die einzigar-

tigen Eigenschaften dieser Materialien wurden als Folge der Unverträglichkeit im mikroskopischen Maßstab zwischen den harten und weichen Anteilen bzw. Segmenten angesehen. Dabei wurde wiederum angenommen, daß "die Unverträglichkeit sehr wahrscheinlich auf ein so hohes Molekulargewicht des weichen Anteils zurückgeht, daß dieser im thermodynamischen Sinne mit dem harten Segment nicht mischbar ist."

Vollständig unabhängig von der oben genannten Arbeit wurde in Übereinstimmung mit der bereits genannten US-PS 3 915 937 gefunden, daß für die Herstellung von flexiblen Kfz-Außenkörperteilen geeignete Polyurethan-Elastomere durch Umsetzung einer Mischung erhalten werden können, die folgende Bestandteile aufweist:

- (a) Ein polymeres Diol aus der durch Poly(oxypropylen)glykol und mit Äthylenoxid eingefaßtes bzw. "beschlagenes" Poly(oxypropylen)glykol mit bis zu 10 Gew.% Äthylenoxid und einem Molekulargewicht von etwa 1750 bis etwa 2500 (vorzugsweise etwa 2000) gebildeten Gruppe;
- (b) Methylen-bis-(4-phenylisocyanat);
- (c) 1,4-Butandiol.

In der US-PS 3 915 937 wird die Wirkung des Polyolmolekulargewichts auf die geforderten Eigenschaften dargelegt. Es wurde gezeigt, daß Polymere auf der Basis von MG 1000 Polyol beim Tieftemperaturstoß und bei Warmverformungs-

prüfungen versagen, während ein Polymeres auf der Basis von MG 2000 Polyol beide Prüfungen besteht. Als akzeptabler Bereich für das Polyolmolekulargewicht wurde ein Bereich von 1750 bis 2500 ermittelt. Ein aus MG 1500 Polyol hergestelltes Elastomeres war bezüglich des Tieftemperaturstosses nicht akzeptabel, während ein Polymeres auf der Basis von MG 3000 Polyol schlechtere physikalische Eigenschaften hatte. Es wurde angenommen, daß letzteres Ergebnis auf eine so frühzeitige Absonderung von weichen und harten Phasen zurückgeht, daß eine Immobilisierung reaktiver Endgruppen und dadurch Verhinderung einer Kettenverlängerung auftritt.

Ogleich die in der US-PS 3 915 937 beschriebenen Polymeren nützlich sind und mit angemessener Sorgfalt gehandhabt werden können, haben sie einen gewissen Mangel, der in einer geringen Wärmebeständigkeit bei Verarbeitungstemperaturen besteht. Bei normalem Gebrauch mag dieser Mangel kein ernsthaftes Problem darstellen, und er kann sogar un bemerkt bleiben. Da sich jedoch oft Gelegenheiten ergeben können und auch ergeben, bei denen Material im Zylinder eines Extruders oder in einer Spritzgußmaschine für längere Zeiten bei erhöhten Temperaturen belassen wird, wäre ein Material mit überlegener Wärmebeständigkeit von Vorteil. Auf diese Weise wäre es möglich, das Material während kurzer Abschaltvorgänge bei erhöhter Temperatur in den Maschinen zu lassen und dann den Betrieb wieder aufzunehmen, ohne daß eine Reinigung oder Beseitigung von Material notwendig wäre.

Außerdem wäre gewährleistet, daß keine Teile von minderer Qualität (wegen thermisch induzierter Zersetzungen des Elastomeren während des Prozesses) gebildet werden. Dies ist speziell von Belang, wenn die Verwendung von wiedervermahlenem bzw. Rücklaufmaterial gewünscht wird.

In einer der Anmeldung gemäß US-PS 3 915 937 zeitlich nur wenig vorangehenden Anmeldung (beide von O'Shea) vom 11. 9. 1975 (Docket F-5277) wurde gezeigt, daß Elastomere auf der Basis von Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykolen mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 % oder mehr eine beachtlich bessere Wärmebeständigkeit besitzen als Elastomere auf der Basis von Polyolen mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 10 % oder weniger. Besonders bevorzugt waren Polyole mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 30 % oder mehr. Es wurde gefunden, daß diese Verbesserung der Thermostabilität ohne Schaden für die bei der Anwendung für flexible Kfz-Körperteile wesentlichen Eigenschaften erzielt werden kann. Tatsächlich scheint die Anwendung von Polyolen mit höherem Äthylenoxidgehalt zu etwas besseren Festigkeitseigenschaften zu führen.

Es wurde nun gemäß der vorliegenden Erfindung festgestellt, daß sich diese Verbesserung auf Polymere auf der Basis von "bepfropften" Polyolen erstreckt, die durch in situ Polymerisation von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Poly(oxypropylen)-poly(oxy-

äthylen)glykol erhalten werden. Bevorzugte Glykole sind solche mit einem Molekulargewicht von 1750 bis etwa 4000 und einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 bis 50 Gew.%. Besonders bevorzugt sind Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykole mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 30 bis 50 %.

Solche "bepfropften" Polyole bieten zusätzliche überraschende Vorteile in der Weise, daß die resultierenden Elastomeren verbesserte Trenn- oder Ausformeigenschaften besitzen und der Modul der Formkörper erhöht ist. Diese unerwarteten Verbesserungen können für eine wirtschaftlichere Formung von Teilen durch Anwendung kürzerer Fertigungszyklen von Bedeutung sein.

Gemäß der Erfindung werden mithin Polyurethan-Elastomere vorgesehen, die für die Herstellung von flexiblen Kfz-Außenkörperteilen geeignet sind und durch Umsetzung einer Mischung erhalten werden können, die folgende Komponenten aufweist:

- (a) Ein "bepfropftes" Polyol, das durch in situ Polymerisation von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)-glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 1750 bis etwa 4000 und mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 15 bis 50 Gew.% erhalten wird;
- (b) Methylen-bis-(4-phenylisocyanat);

(c) 1,4-Butandiol.

Zur Untersuchung der Thermostabilität wurde folgendes Prüfverfahren vorgesehen: Polymerproben wurden zu Platten von 7,62 x 10,16 x 0,178 cm in einem Einzelformhohlraum unter Anwendung einer 14,18 g "Newbury"-Spritzgußmaschine bei Zylinder- und Düsentemperaturen von 213°C geformt. Nach Formung mehrerer Teile wurde das Material 20 Minuten lang im Zylinder der Maschine in der Wärme stehengelassen. Dann erfolgte eine weitere Formung. Die Zugfestigkeit wurde an mit und ohne Wärmebehandlung ausgeformten Proben nach üblichen ASTM Prüfverfahren ermittelt. Bei diesem Test behalten typische Elastomere gemäß der Erfindung zumindest etwa doppelt soviel von ihrer ursprünglichen Zugfestigkeit wie sonst ähnliche Elastomere, die jedoch aus Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 10 % oder weniger gebildet sind.

Die erfindungsgemäßen Elastomeren genügen den Anforderungen, die an flexible Außenkörperteile für Kraftfahrzeuge gestellt werden. Sie haben eine Härte von etwa 40 bis 55 Shore D, vorzugsweise 45 bis 50 Shore D. Sie besitzen eine Dehnung von mehr als 300 %, eine Zugfestigkeit von etwa 176 kg/cm² oder mehr und eine Form C Reißfestigkeit von 89,3 kg/cm (500 pli) oder mehr.

Aus diesen Elastomeren erzeugte lackierte Teile bleiben bei einem 8,04 kmh (5 MPH) Aufprall bei -23,0°C intakt.

709836/0768

Zur Simulierung der dynamischen Bedingungen, die mit einem 8,04 kmh Stoß bei $-28,9^{\circ}\text{C}$ verbunden sind, wurde ein Fallgewichtsschlagtestsystem entwickelt. Die Prüfeinheit besteht grundsätzlich aus einem vertikalen Führungsrohr, einem Fallgewicht von angemessener Gestalt und zugehöriger Instrumentierung.

Zu untersuchende Polymere wurden zu $5,08 \times 15,24 \times 2,03$ cm Proben geformt, die in einer Klimakammer bei $-28,9^{\circ}\text{C}$ konditioniert und dann in zwei 7,62 cm voneinander entfernte Schlitze derart eingespannt wurden, daß die Probe ein umgekehrtes "U" mit einer Gesamtbiegehöhe von 5,08 cm bildete. Die Probe wurde einem Schlag in der Mittellinie mit einer Kraft von 6,9 mkg mit einem beim Aufprall mit 8,04 kmh bewegten Gewicht ausgesetzt. Die Fallhöhe über dem oberen Ende der Probe lag bei 96,5 cm. Als Fallgewicht diente ein 45,7 cm langer Zylinder von 7,25 kg Gewicht. Er hatte einen Durchmesser von 6,35 cm über eine Länge von 41,9 cm und war dann zu einem abgestumpften Ende zugespitzt, das als Schlagfläche diente.

Polymere mit unangemessener Tieftemperaturschlagfestigkeit zerbrachen bei diesem Test ohne Ausnahme. Dieser Test steht in vernünftiger Beziehung zu den Testverfahren der Kfz-Hersteller, bei denen Teile in Originalgröße hergestellt und an einem Wagen oder einem Teil eines Wagens montiert werden. Nach Abkühlung auf $-28,9^{\circ}\text{C}$ werden die originalgros-

sen Teile von einem Pendelgewicht getroffen, das sich mit 8,04 kmh bewegt.

Aus den vorliegenden Elastomeren erzeugte Teile halten auch Lackofentemperaturen von 121°C ohne zu beanstandende Schrumpfung oder Verformung aus. Zur Überprüfung der Materialien bezüglich der Warmverformungseigenschaften wurde ein Durchbiegungsfestigkeitstest (O'S Würmetest) entwickelt. Die Vorrichtung bestand aus einer Einspannvorrichtung zur Halterung einer 5,08 x 15,24 x 0,2 cm Spritzgußprobe in einer horizontalen Ebene. Von der eingespannten Probe ragten 10,16 cm über die Kante der Einspannklammer hinaus. Einspannvorrichtung und Probe wurden dann 30 Minuten lang in einen auf 121,1°C vorgeheizten Ofen gebracht. Der "Durchhang", der ermittelt wird, ist die Höhendifferenz am Ende der Probe gegenüber einer Horizontalebene vor und nach der Wärmebehandlung. Erfahrungen mit Material, das von Kfz-Herstellern akzeptiert wird, haben gezeigt, daß sich Polyurethan-Elastomere, die bei diesem Test einen Durchhang von weniger als 5,08 cm zeigen, in Lackeinbrennöfen zufriedenstellend verhalten, die zur Härtung lackierter großer Kfz-Teile benutzt werden. Die vorliegenden Elastomeren bestehen diese Prüfung.

In Beispiel 1 wird die Herstellung eines "bepfropften" Polyols [mit Styrol und Acrylnitril auf einem MG 1800 Poly-(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit einem Oxyäthylen-gruppengehalt von 30 Gew. %] beschrieben, und es werden eine

709836/0768

Reihe von anderen in dieser Verfahrensweise hergestellten "bepfropften" Polyolen aufgeführt.

Beispiel 2 beschreibt die Umwandlung dieser "bepfropften" Polyole in Polyurethan-Elastomere durch Reaktion mit 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) und 1,4-Butandiol.

In Beispiel 3 wird die Wärmebeständigkeit von drei Polymeren verglichen, die von "bepfropften" MG 2000 Polyolen erhalten werden und es wird die überlegene Wärmebeständigkeit der Polymeren auf der Basis von Polyol mit dem höheren Gehalt an Oxyäthylengruppen aufgezeigt.

In Beispiel 4 wird die Wärmebeständigkeit von drei Polymeren aus "bepfropften" MG 3000 Polyolen verglichen. Die Ergebnisse zeigen nicht nur die überlegene Wärmebeständigkeit der Polymeren auf der Basis von Polyolen mit höheren Gehalten an Oxyäthylengruppen, sondern auch die überlegene Anfangszugfestigkeit von solchen Polymeren.

In Beispiel 5 wird die Wärmebeständigkeit von drei Polymeren aus "bepfropften" MG 4000 Polyolen verglichen. Die Ergebnisse zeigen wiederum die überlegene Wärmebeständigkeit von Polymeren auf der Basis von Polyolen mit höheren Oxyäthylengruppengehalten und die überlegene Anfangszugfestigkeit solcher Polymerer.

Beispiel 6 zeigt die hervorragende Wärmebeständigkeit eines Polymeren, das von einer "Aufpfropfung" von Styrol und Acrylnitril auf ein MG 1800 Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit 30 % Oxyäthylengruppen her stammt.

Beispiel 7 zeigt die Fähigkeit von Elastomeren auf der Basis von Aufpfropfungen von Styrol und Acrylnitril sowohl auf MG 1800 Polyol mit 30 % Oxyäthylengruppen als auch auf ein MG 4000 Polyol mit 45 % Oxyäthylengruppen, sowohl den Tieftemperatur- als auch den Wärmetestanforderungen zu genügen, die an Kfz-Teile gestellt werden.

Die Beispiele zeigen, daß brauchbare Produkte durch Aufpfropfungen auf Polyole mit Molekulargewichten (MG) von 1800 bis 4000 erhalten werden können. Sie zeigen weiter, daß Oxyäthylengruppengerhalte von 15 % oder mehr notwendig sind, da Oxyäthylengruppengerhalte von 10 % bei einem MG 2000 Polyol zu einem Elastomeren mit an der Grenze liegender Wärmebeständigkeit führen. Die Daten zeigen auch, daß höhere Oxyäthylengruppengerhalte erforderlich sind, wenn das Molekulargewicht des Polyols ansteigt. So werden Oxyäthylengruppengerhalte von 30 bis 45 Gew.% bevorzugt, speziell wenn das Molekulargewicht des Polyols über 3000 hinausgeht.

Das anwendbare Molverhältnis von Kettenverlängerer zu Polyol hängt vom Molekulargewicht des Polyols ab. Es reicht von 4/1 für ein bepfropftes MG 1750 Polyol bis 12/1

für ein bepfropftes MG 4000 Polyol. Das für die Herstellung der Elastomeren angewandte NCO/OH-Verhältnis kann von 0,95 bis 1,2 reichen, wobei Werte von 1,00 bis 1,05 bevorzugt werden.

Die für Aufpfropfungen auf das Polyol brauchbaren äthylenisch ungesättigten Monomermaterialien sind dem Fachmann allgemein bekannt und zu ihnen gehören Kohlenwasserstoffmonomere wie Butadien, Isopren, 1,4-Pentadien, 1,6-Hexadien, 1,7-Octadien, Styrol, alpha-Methylstyrol, Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Äthylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Phenylstyrol, Cyclohexylstyrol, Benzylstyrol und dergleichen; substituierte Styrole wie Chlorstyrol, 2,5-Dichlorstyrol, Bromstyrol, Fluorstyrol, Trifluormethylstyrol, Jodstyrol, Cyanostyrol, Nitrostyrol, N,N-Dimethylaminostyrol, Acetoxystyrol, Methyl-4-vinylbenzoat, Phenoxystyrol, p-Vinyl-diphenylsulfid, p-Vinylphenyl-phenyloxid und dergleichen; die acrylischen und substituiert-acrylischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxyäthylmethacrylat, Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Octylmethacrylat, Methacrylnitril, Methyl-alpha-chloracrylat, Äthyl-alpha-äthoxyacrylat, Methyl-alpha-acetaminoacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, alpha-Chloracrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dibenzylacrylamid, N-Butylacrylamid, Methacrylylformamid und dergleichen; die Vinylester, Vinyläther, Vinylketone etc.

wie Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylalkohol, Vinylbutyrat, Isopropenylacetat, Vinylformiat, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylmethoxyacetat, Vinylbenzoat, Vinyljodid, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Vinylbromid, Vinylfluorid, Vinylidenbromid, 1-Chlor-1-fluoräthylen, Vinylidenfluorid, Vinylmethyläther, Vinyl-äthyläther, Vinylpropyl-äther, Vinyl-butyl-äther, Vinyl-2-äthylhexyl-äther, Vinyl-phenyläther, Vinyl-2-methoxyäthyl-äther, Methoxybutadien, Vinyl-2-butoxyäthyl-äther, 3,4-Dihydro-1,2-pyran, 2-Butoxy-2-vinyloxy-diäthyläther, Vinyl-2-äthylmercaptoäthyläther, Vinylmethylketon, Vinyläthylketon, Vinylphenylketon, Vinyläthylsulfid, Vinyläthylsulfon, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinyl-pyrrolidon, Vinylimidazol, Divinylsulfid, Divinylsulfoxid, Divinylsulfon, Natriumvinylsulfonat, Methylvinyl-sulfonat, N-Vinylpyrrol und dergleichen; Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Maleinsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Monomethylitaconat, 1-Butylaminoäthylmethacrylat, Dimethylaminoäthyl-methacrylat, Glycidyl-acrylat, Allylalkohol, Glykolmonoester von Itaconsäure, Dichlorbutadien, Vinyl-pyridin und dergleichen. Bevorzugte Materialien sind die Vinyl-aryl-monomeren (speziell Styrol und alpha-Methylstyrol), die Acrylnitrile (speziell Acrylnitril und Methacrylnitril) und die Alkylalkenoat-ester (speziell Methyl- und Äthylacrylat und -methacrylat). Reaktionsbedingungen und Radikal-Katalysatoren, die bei der Pflöpfungsreaktion angewandt werden können, werden in der oben genannten US-PS 3 383 351, Spalte 4, Zeilen 15 bis 50 beschrieben.

Die polymerisierten Monomermengen im bepfropften Polyol können von 5 bis 50 Gew.% reichen, wie in der genannten US-PS, Spalte 10, Zeilen 2 bis 3 angegeben wird. Die bevorzugte Konzentration liegt bei etwa 20 %.

Die erfindungsgemäßen Elastomeren können durch ein Präpolymerverfahren hergestellt werden, bei dem das Polyol zunächst mit dem Diisocyanat umgesetzt und nachfolgend mit dem Kettenverlängerer in einer gesonderten Stufe zur Reaktion gebracht wird oder durch eine "one shot"-Technik (in einem Arbeitsgang), bei der Polyol, Kettenverlängerer und Diisocyanat zusammen in einer Stufe umgesetzt werden. Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Elastomeren durch eine "one shot"-Reaktion wird in Beispiel 8 beschrieben.

Nach Wunsch, kann ein Katalysator angewandt werden oder auch nicht. Einige Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind N-Methyl-morpholin, N-Äthyl-morpholin, Triäthylamin, Triäthylen-diamin (Dabco), N,N'-Bis(2-hydroxypropyl)-2-methyl-piperazin, Dimethyl-äthanol-amin, tertiäre Aminoalkohole, tertiäre Esteramine, Stannooctoat, Dibutylzinndilaurat und dergleichen.

Beispiel 1

In einen 1 l Dreihals-Rundkolben mit Stickstoffeinleitung, Einlaßtrichter, mechanischem Rührer und Rückflußkühler wurden 320 g MG 1800 Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit 30 Gew.% Oxyäthylengruppengehalt gegeben. Das Polyol wurde unter Stickstoff auf 115°C erhitzt. Zu diesem Polyol wurde

eine 160 g Polyol, 60 g Acrylnitril, 60 g Styrol und 3,0 g Azo-bis-isobutyronitril enthaltende Mischung über eine Zeitdauer von 2 Stunden hinweg mit gleichbleibender Geschwindigkeit zugesetzt. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde die Temperatur 30 Minuten lang bei 115°C gehalten. Nichtpolymerisiertes Monomeres wurde unter gutem Rühren von der weißen Dispersion unter einem Druck von weniger als 10 Torr bei etwa 100°C entfernt. Das polymere Polyol wurde 4 Stunden lang von Fremdmaterial befreit; die Analyse des resultierenden Polyols (Polyol "A") ergab eine Hydroxylzahl von 51.

In gleicher Weise wurden die folgenden bepfropften Polyole hergestellt. Alle Pfropfungen wurden mit je 10 Gew.% Styrol und Acrylnitril durchgeführt.

<u>Polyol</u>	<u>Gew.% Oxyäthylengruppen</u>	<u>Anfängl. MG</u>
B	45	2000
C	10	2000
D	0	2000
E	45	3000
F	30	3000
G	12,4	3000
H	45	4000
I	30	4000
J	10	4000

Weitere bepfropfte Polyole wurden aus einem MG 2000 Poly(oxypropylen)-poly(oxyäthylen)glykol mit 45 Gew.% Oxyäthylengruppen unter Verwendung von je 10 Gew.% eines Mono-

merpaares hergestellt. Dabei wurden folgende Monomerpaare angewandt:

<u>Polyol:</u>	<u>Monomerpaar:</u>
K	Acrylnitril - Äthylacrylat
L	Styrol - Äthylacrylat
M	Acrylnitril - Methylemethacrylat
N	Styrol - Methylemethacrylat

Beispiel 2

Zur Bildung eines Präpolymeren mit Isocyanatenden wurden 250 Teile polymeres Polyol "A" mit 157 Teilen 4,4'-Methylenbis-(phenylisocyanat) eine Stunde lang bei 80°C umgesetzt. Zu 390 Teilen Präpolymer von 110°C wurden 43,7 Teile 1,4-Butandiol (auf 50°C vorgewärmt) unter heftigem Rühren zugesetzt. Die Mischung wurde dann in eine offene Form von 30,48x30,48x0,635 cm gegossen und 20 Minuten lang bei 162,8°C gehärtet. Das gehärtete Polymere (Elastomeres A) wurde gewürfelt, 2 Stunden lang bei 110°C getrocknet und dann im Spritzgußverfahren zu Platten von 7,62x10,16x0,178 cm geformt. Physikalische Eigenschaften der Proben wurden nach herkömmlichen ASTM Verfahren ermittelt.

In gleicher Weise wurden die folgenden Polyurethan-Elastomeren hergestellt:

Elasto- mere	Polyol	Teile Polyol	Teile MDI	Teile Präpoly- meres	Teile 1,4-Butan- diol
B	B	595	350	900	95
C	C	595	350	900	95
D	D	300	185	470	52,2
E	E	300	189	460	56,4
F	F	300	180	460	54,5
G	G	300	181	470	55,8
H	H	300	185	460	57,6
I	I	300	185	460	57,2
J	J	300	188	460	57,6

Beispiel 3

Die Wärmebeständigkeit von drei Polyurethan-Elastomeren wurde verglichen, indem die Polymeren in einer Einzelhohlform zu Platten von 7,62 x 10,16 x 0,178 cm mit einer 14,18g "Newbury"-Spritzgußmaschine bei Zylinder- und Düsentemperaturen von 213°C geformt wurden. Nach Formung einiger Stücke wurde das Material im Zylinder der Maschine 20 Minuten lang in der Wärme stehengelassen. Danach erfolgte eine weitere Formung. Die Zugfestigkeit wurde an mit dieser thermischen Behandlung und ohne dieselbe geformten Proben nach üblichem ASTM Verfahren ermittelt.

Elasto- meres	Gew.% Oxy- äthylen- gruppen im Polyol	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	
		zu Beginn	nach 20 min bei 213°C
D	0	247	112
C	10	278	139
B	45	317	280

Die Daten zeigen die überlegene Wärmebeständigkeit des bepfropften Polyols mit dem höheren Oxyäthylengruppengehalt.

Beispiel 4

In gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschrieben wurden drei Elastomere auf der Basis von bepfropften MG 3000 Polyolen bezüglich der Wärmebeständigkeit miteinander verglichen.

Elasto- meres	Gew.% Oxy- äthylen- gruppen im Polyol	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	
		zu Beginn	nach 20 min bei 213°C
G	12,4	186	90
F	30	241	136
E	45	287	250

Die Daten zeigen die überlegene Wärmebeständigkeit des bepfropften Polyols mit dem höheren Oxyäthylengruppengehalt.

Beispiel 5

In gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschrieben wurden drei Elastomere auf der Basis von bepfropften MG 4000 Polyolen hinsichtlich der Wärmebeständigkeit miteinander verglichen.

Elastomeres	Gew.% Oxy- äthylen- gruppen im Polyol	zu Beginn	Zugfestigkeit (kg/cm ²) nach 20 min bei 213°C
J	10	120	nicht formbar
I	30	197	162
H	45	201	187

Die Daten zeigen die überlegene Wärmebeständigkeit der bepfropften Polyole mit dem höheren Oxyäthylengruppengehalt.

Beispiel 6

In gleicher Weise wie in Beispiel 3 beschrieben wurde ein Elastomeres auf der Basis von einem bepfropften MG 1800 Polyol mit einem Oxyäthylengruppengehalt von 30 Gew.% bezüglich der Wärmebeständigkeit getestet.

Elasto- meres	Zugfestigkeit (kg/cm ²)	
	zu Beginn	nach 20 min bei 213°C
A	272	250

Beispiel 7

Elastomere A und H wurden im Spritzgußverfahren zu Platten von 5,08 x 15,24 x 0,203 cm geformt und bezüglich der Tieftemperaturschlagfestigkeit und des "Wärmedurchhangs", wie weiter oben beschrieben, getestet. Beide Proben bestanden den Tieftemperaturschlagtest und zeigten beim Wärmetest O'S einen Durchhang von weniger als 5,08 cm.

Gemäß der Verfahrensweise von Beispiel 2 aus den Polyolen K, L, M und N von Beispiel 1 hergestellte Elastomere hatten Zugfestigkeiten von 186, 214,5, 247 und 204 kg/cm².

Beispiel 8

Zur Bildung eines Masterbatches wurden 200 Teile polymeres Polyol "E" mit 40,2 Teilen 1,4-Butandiol gemischt. 200 Teile dieses Masterbatches wurden auf 120°C erhitzt und 20 Sekunden lang mit 106 Teilen 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) (das vorangehend auf 50°C erwärmt worden war) gemischt. Die Mischung wurde in eine offene Form von 30,48 x 30,48 x 0,635 cm gegossen und 20 Minuten lang bei 162,8°C gehärtet. Das gehärtete Polymere wurde gewürfelt, 2 Stunden

lang bei 110°C getrocknet und dann durch ein Spritzgußverfahren zu Platten von 5,08 x 5,08 x 0,317 cm geformt. Die Zugfestigkeit von aus den Platten geschnittenen Stäben lag bei 176 kg/cm².

Flexible Kfz-Körperteile, die ein gewünschtes Endprodukt gemäß der Erfindung sind, werden unter Anwendung der bereits hergestellten Polyurethan-Elastomeren als Formmaterial durch Spritzguß gefertigt. Bei dieser Verfahrensweise wird das Elastomere zu kleinen Würfeln oder Plätzchen verarbeitet, die für eine Einspeisung in Spritzgußmaschinen geeignet sind. Unter Anwendung des gleichen vorgeformten Materials können auch Teile durch Extrusionstechniken einschließlich der Profilextrusion und Extrusion von Bahnmateriale mit nachfolgender Vakuumformung hergestellt werden.

Alternativ können Teile nach dem als "Flüssigreaktionsformung" bezeichneten Verfahren geformt werden, bei dem die Reaktanten rasch in eine Form eingespritzt bzw. eingepreßt werden, wo sie unter direkter Bildung des geformten Elastomergegenstandes härten. Bei diesem Verfahren können Polyol, Kettenverlängerer und Diisocyanat in einem Schritt umgesetzt werden ("one shot"-Methode) oder Polyol und Diisocyanat können vorher umgesetzt und dann zusammen mit dem Kettenverlängerer zur Bildung des Formkörpers eingespritzt bzw. eingepreßt werden (Präpolymer-Methode).